

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-002747

(43)Date of publication of application : 09.01.2001

(51)Int.Cl. C08G 18/02  
 C08J 5/18  
 C08L 79/00  
 // C08L 79:00

(21)Application number : 11-170518

(71)Applicant : NITTO DENKO CORP

(22)Date of filing : 17.06.1999

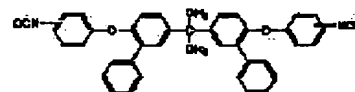
(72)Inventor : HIKITA TAKAMI  
 SAKAMOTO YUKIE  
 MOCHIZUKI SHU  
 MISUMI SADAHITO  
 SATSUMA MICHIO

## (54) AROMATIC POLYCARBODIIMIDE AND ITS SHEET

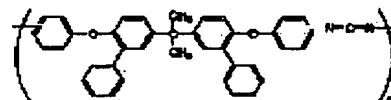
## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an aromatic polycarbodiimide polymer that has excellent solubility in organic solvents, shows high heat resistance and is useful for sheets, adhesives and the like, by polymerizing a specific diisocyanate in the presence of a phosphorus based catalyst.

**SOLUTION:** A diisocyanate monomer, preferably a compound of formula I and a catalyst (for example, a 1-phenyl-2-phospholene-1-oxide, or the like) are added to an organic solvent (for example, tetrachloroethylene) and are polymerized, preferably at 40-150°C to prepare the objective polymer represented by formula II ((n) is 2-300). In the polymerization, the concentration of the diisocyanate is preferably adjusted to 1-70 wt.%. The compound of formula I is prepared by allowing a halogenated formate to react with a diamine corresponding to the compound to form a dicarbamate and thermally decomposing the dicarbamate with a silicon halide compound.



I



II

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

14.11.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

## \* NOTICES \*

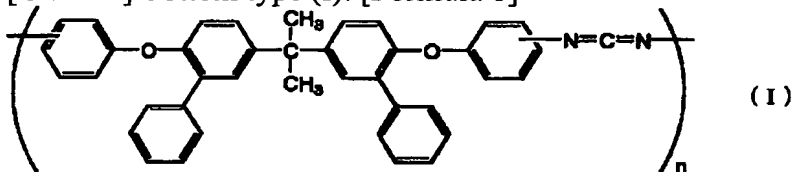
JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Bottom type (I): [Formula 1]



(n means the integer of 2-300 among a formula.) The aromatic series poly carbodiimide which has the configuration unit expressed.

[Claim 2] The poly carbodiimide solution which comes to dissolve the aromatic series poly carbodiimide of claim 1 in an organic solvent.

[Claim 3] The poly carbodiimide sheet which consists of an aromatic series poly carbodiimide of claim 1.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIFI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Background of the Invention] This invention relates to a new aromatic series poly carbodiimide. The aromatic series poly carbodiimide of this invention can be used as the sheet (film) which has properties which were excellent in versatility, such as high thermal resistance, low hygroscopicity, and a low dielectric constant, adhesives, and a moldings.

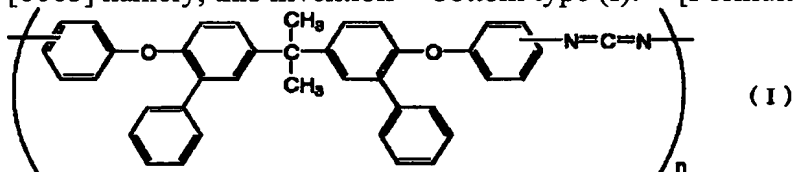
[0002] What made the monomer conventionally diphenylmethane diisocyanate (MDI), tolylene diisocyanate (TDI), etc., and carried out the polymerization of this to the aromatic series poly carbodiimide is known. Such a poly carbodiimide is used by the outstanding thermal resistance as a fire resistance-ized film or heat-resistant adhesives.

[0003]

[Objects and Summary of the Invention] Although these poly carbodiimide film has thermal resistance in that neither volatile gas nor a decomposition monomer is generated even if it puts it to an elevated temperature 400 degrees C or more, when moisture resistance is low or heat-treats above 200 degrees C, it does not have self-hold nature, it becomes weak, and does not bear practical use. Moreover, the solubility of workability over an organic solvent is deficiently low.

[0004] this invention persons repeated various examination that the fault of such a conventional poly carbodiimide should be canceled. Consequently, knowledge that said technical problem can be solved by the poly carbodiimide which has the following new frame is acquired, and it came to complete this invention.

[0005] namely, this invention -- bottom type (I): -- [Formula 2]

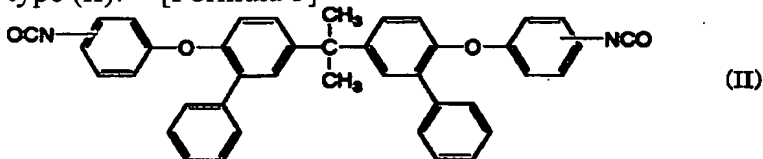


(-- n means the integer of 2-300 among a formula.) -- the aromatic series poly carbodiimide which has the configuration unit expressed is offered.

[0006] This polymer is a new high molecular compound, has high thermal resistance with the outstanding solubility, and is excellent also in an adhesive property, cold working nature, and moisture resistance.

[0007]

[Detailed Description of the Invention] the poly carbodiimide of the invention in this application -- bottom type (II): -- [Formula 3]



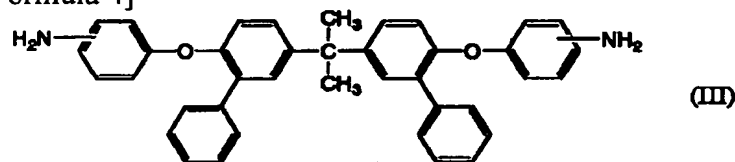
It is obtained by coming out, making the diisocyanate expressed into a monomer, and carrying out the polymerization of this by the well-known approach in itself under existence of the Lynn system catalyst. In addition, the monomer type (II) used as the raw material of the poly carbodiimide of this invention is a new molecular entity.

[0008] The poly carbodiimide of this invention uses as a raw material diamine shown in JP,3-90052,A by

the bottom formula (III) of an indication, isocyanate-izes this by the well-known approach, and, subsequently can be manufactured by performing a polymerization.

[0009]

[Formula 4]



[0010] (Manufacture of a monomer) The method of making a phosgene, diphenyl carbonate, or carbonyldiimidazole act on corresponding diamine as an approach of obtaining the diisocyanate expressed with said formula (II) from such diamine, or the approach of manufacturing by the Curtius rearrangement from dicarboxylic acid is mentioned. Furthermore, as other approaches, make halogenation formate, such as alkyl halide formate or aryl halide formate, act on a diamine compound, and dicarbamate is compounded. the approach (JP,10-158394,A --) of using halogenation silicon compounds, such as chlorosilane, for this as an activation reagent, and diisocyanate-izing by the pyrolysis G.Greber.et.al., Angew.Chem.Int.Ed., There is the approach (V. L.KValli.et.al., J.Org.Chem., Vol.60,257 (1995)) of diisocyanate-izing using Vol.17, No.12, and 941 (1968) and catechol borane. These approaches are more desirable from the point of yield and safety.

[0011] (Manufacture of a carver mate) Direct halogenation formate may be made to react to diamine under existence of the third class amine, and after activating diamine as silanizing diamine, halogenation formate may be made in manufacturing a carver mate first, to react. Below, how to obtain isocyanate by making silanizing diamine into activity intermediate field is further stated to a detail.

[0012] (Composition of silanizing diamine) As the silanizing approach of this diamine compound the method of making an organic halogenation silicon compound act on the diamine which corresponds under existence of a basic compound is used (Oishi, et.al.Macromoleculesx, 21, and 547 (1988) --) Oishi, et.al.J.ofPolym.Sci., Part A, 25, 2493 (1987), Oishi, et.al.Macromol.Chem., Rapid Commun., 12, and 465 (1991). That is, although compounded by the corresponding diamine compound an organic halogenation silicon compound and by making chlorosilanes, such as trimethylchlorosilane, triethyl chlorosilane, and trimethoxy chlorosilane, specifically act, Men of the ease of treating or economical efficiency to trimethylchlorosilane is the most suitable. Moreover, the approach using hexamethyldisilazane is also employable.

[0013] These organic halogenation silicon compounds may be used independently, and two or more sorts may be mixed and used. The amount of the organic halogenation silicon compound used has 1.5 to 3.4 good times of the number of mols of diamine, and its 1.8 to 3.0 times are more desirable. If there is less amount used than this, since a reaction does not advance completely, it is not desirable. It is difficult to, remove an unreacted organic halogenation silicon compound after reaction termination on the other hand, if [ than said range ] more, and it is not desirable.

[0014] What is necessary is for the solvent used for these reactions just to dissolve diamine. For example, aromatic hydrocarbon system solvents, such as ester system compound; toluene [ , such as ketone system compound; ethyl acetate, ], such as ether system compound; acetones, such as tetrahydrofurane (THF), dioxane, and diethylether, a methyl ethyl ketone, and methyl isobutyl ketone, a xylene, and benzene; halogenated hydrocarbon, such as chloroform, a methylene chloride, and tetrachloroethylene, etc. is mentioned. These solvents may be used independently, and two or more sorts may be mixed and they may be used.

[0015] The diamine concentration in a reaction mixture is 10 - 30% the optimal 5 to 40% preferably 1 to 50%. If the above-mentioned concentration is too low, a reaction takes time amount and it is not practical. If concentration is too high, the side reaction which is not desirable will be caused, or there is a possibility that control of a reaction may become difficult. 0-150 degrees C of reaction temperature are 20-130 degrees C preferably. A reaction is hard to go on and is not practical if reaction temperature is lower than this. Moreover, selection of a solvent is difficult for reaction temperature higher than this, and side reaction, such as condensation, may be produced.

[0016] As a basic compound which carries out the trap of the hydrogen chloride generated by the reaction, each of organic bases and inorganic bases can be used that what is necessary is just what dissolves in the used solvent and does not check a reaction. The point of being easy to dissolve in a solvent to an organic

base is desirable. The third class amines, such as triethylamine, a pyridine, 1, 8-diazabicyclo [5.4.0]-7-undecene, a collidine, picoline, and a lutidine, are desirable especially from the point which does not check a reaction. The amount of the base used has 1.5 to 3.4 good times of the number of use mols of diamine, and its 1.8 to 3.0 times are more desirable.

[0017] (Composition of silanizing diamine to diisocyanate) Next halogenation formate is made to react to silanizing diamine, and it considers as a carver mate compound. Although methyl chloro formate, ethyl chloro formate, phenyl chloro formate, p-nitrophenyl chloro formate, etc. are used, in order to obtain the urethane fully activated for obtaining the poly carbodiimide as halogenation formate, phenyl chloro formate or p-nitrophenyl chloro formate is more suitable. These halogenation formate may be used independently and they may use two or more sorts. Or by using two or more sorts of halogenation chloro formate, one of the two can make the inactive unsymmetrical urethane compound able to generate beforehand to isocyanate-izing, and this can also be used as an alternative compound of end encapsulant.

[0018] -40 degrees C - 100 degrees C, although reaction temperature is -20 degrees C - 80 degrees C preferably, in order to prevent side reaction, it may react, cooling suitably by an ice bath etc. The amount of the halogenation formate used has 1.5 to 3.4 good times of the number of mols of diamine, and its 1.8 to 3.0 times are good the optimal. It is not desirable in order to trigger side reaction which unreacted diamine or silanizing diamine remains in a system, and is subsequently generated, such as isocyanate and ureapoesis, if there is too little amount used. If many [ too ], it is difficult after reaction termination to remove out of a system. The reaction of silanizing diamine and halogenation formate follows on going on, and an organic halogenation silicon compound is reproduced. The organic halogenation silicon compound reproduced here acts as an activation reagent of the next isocyanate-ized reaction. As a basic compound which promotes a reaction in case isocyanate is generated from a carver mate compound, basic high tertiary amine, such as triethylamine, is more desirable comparatively. 0 degree C - 160 degrees C of reaction temperature of isocyanate-izing are 20 degrees C - 140 degrees C preferably. At low temperature 0 degree C or less, a reaction may not advance and the side reaction of a resultant decomposing may arise in an elevated temperature 160 degrees C or more. The amount of the base used has 1.5 to 3.4 good times of the number of mols of diamine to be used, and its 1.8 to 3.0 times are good the optimal. The diisocyanate compounded in this way next is isolated and refined, or a polymerization is carried out as it is, and the poly carbodiimide is obtained.

[0019] (Manufacture of the poly carbodiimide from diisocyanate) In order to manufacture the poly carbodiimide of this invention The diisocyanate monomer expressed with said formula (II) may be used independently. The organic diisocyanate of others [ the range which does not spoil the property of the poly carbodiimide of this invention ], For example, 4 and 4'-diphenylmethane diisocyanate, 2, 6-tolylene diisocyanate, 2, 4-tolylene diisocyanate, 1-methoxypheny -2, 4-diisocyanate, 3, 3'-dimethoxy -4, 4'-diphenylmethane diisocyanate, 4 and 4'-diphenyl ether diisocyanate, 3,3'-dimethyl-4,4'-diphenyletherdiisocyanate, You may copolymerize with an o-tolylene diisocyanate, 2, and 2-bis[4-(4-isocyanate phenoxy) phenyl] hexafluoropropane, 2, and 2-bis[4-(4-isocyanate phenoxy) phenyl] propane etc.

[0020] the diisocyanate monomer to which a copolymerization ratio is expressed with a formula (II) -- receiving -- 1 - 90-mol% -- more -- desirable -- 1 - 70-mol% -- it is 1 - 50-mol% most preferably. If a copolymerization ratio exceeds 90-mol%, the property of the poly carbodiimide of this invention may be lost. Moreover, to the poly carbodiimide of this invention, at a rate of 1 / 100 - 100/1, it may mix in the state of a varnish, and other poly carbodiimides may be used.

[0021] Polymerization temperature has desirable 40-150 degrees C, and is more desirable. [ of 50-140 degrees C ] Reaction time becomes long too much and is not practical if reaction temperature is lower than 40 degrees C. Moreover, selection of a solvent is difficult for the reaction temperature exceeding 150 degrees C.

[0022] The diisocyanate monomer concentration in the poly carbodiimide composition is 15 - 50% most preferably 5 to 60% one to 70% of the weight (only henceforth %). If monomer concentration is lower than 1%, carbodiimide-ization may not advance. Moreover, control of a reaction will become difficult if 70% is exceeded.

[0023] The organic solvent used for the time of composition of the poly carbodiimide and the poly carbodiimide solution may be conventionally well-known. Specifically, aromatic hydrocarbon system solvents, such as cyclic ether system solvents, such as ketone solvent, such as halogenated hydrocarbon, such as tetrachloroethylene, 1,2-dichloroethane, chloroform, and dichloromethane, an acetone, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, and a cyclohexanone, a tetrahydrofuran, and dioxane, toluene, and a

xylene, are mentioned. These may be used independently, and may mix and use two or more sorts.

[0024] Each Lynn system catalyst well-known as a catalyst used for carbodiimide-ization is used suitably, for example, phospholene oxide, such as 1-phenyl-2-phospholene-1-oxide, 3-methyl-2-phospholene-1-oxide, 1-ethyl-2-phospholene-1-oxide, 3-methyl-1-phenyl-2-phospholene-1-oxide, or these 3-phospholene isomers, is mentioned.

[0025] In addition, in the formation of a carver mate of the aforementioned diamine, diisocyanate-izing, and carbodiimide-izing, isolation and purification may be performed at each process and you may advance gradually, and in one reaction container, these processes may be continued and you may carry out as a series of reactions.

[0026] Moreover, it may continue for the last stage of a polymerization reaction, the middle, or the first stage at large, mono-isocyanate may be added, and end blockade processing may be carried out. As such mono-isocyanate, phenyl isocyanate, p-nitrophenyl isocyanate, p- and m-tolyl isocyanate, p-formylphenyl isocyanate, p-isopropyl phenyl isocyanate, 1-naphthyl isocyanate, etc. can be used. Thus, the obtained poly carbodiimide solution is excellent in the preservation stability of a solution.

[0027] Moreover, reaction mixture may be supplied to poor solvents, such as low-grade hydrocarbons, such as lower alcohol, such as a methanol, ethanol, and isopropyl alcohol, a hexane, a heptane, and a pentane, after reaction termination, the poly carbodiimide may be deposited as precipitation, and an unreacted monomer and an unreacted catalyst may be removed. In order to prepare the solution of the poly carbodiimide, predetermined actuation performs washing and desiccation and the polymer which deposited as precipitate is again dissolved in an organic solvent. The solution stability of the poly carbodiimide can be raised by performing such actuation.

[0028] Moreover, the by-product contained in a polymer solution may be made to stick to a suitable adsorbent etc., and may be refined. independent [ in alumina gel, silica gel, activated carbon, a zeolite, activity magnesium oxide, an activity bauxite, a FURASU ground, the activated clay, molecular sieve carbon, etc. ] as an adsorbent -- or it can use together and use.

[0029] the polymerization degree  $n$  of the poly carbodiimide of this invention -- 2-300 -- it is 4-100 preferably. If  $n$  is larger than this, in neglect in ordinary temperature, from several minutes, it gels easily in several hours and is not desirable practically. Moreover, if molecular weight is smaller than this, it is not missing [ of a coat ], and desirable.

[0030] (Manufacture of a film and an adhesion sheet) The poly carbodiimide film (or sheet) of this invention is obtained by producing the poly carbodiimide varnish in suitable thickness using well-known approaches (casting, spin coating, roll coating, etc.). As it is made to dry that what is necessary is just to usually dry this film at temperature required for removal of a solvent, without advancing a hardening reaction not much, 20-350 degrees C of coating temperature are 50-300 degrees C preferably, for example. If drying temperature is lower than 20 degrees C, a solvent remains in a film, and the dependability of a film becomes scarce and is not desirable. Moreover, if drying temperature is higher than 350 degrees C, heat curing of a film will tend to progress.

[0031] A detailed inorganic bulking agent may be blended with the poly carbodiimide resin constituent of this invention in the range which does not spoil the workability and thermal resistance. Moreover, various additives, such as a lubricating agent for taking out surface smooth nature, a leveling agent, and a defoaming agent, may be added if needed.

[0032] The moldings which fabricated the polymer of this invention in the shape of a film can be used as a heat-resistant adhesion sheet. As sheet thickness which can be fabricated on a film or an adhesion sheet, although it is generally 1-200 micrometers, it is not limited to this and can choose suitably according to the purpose. Moreover, also about the configuration and size of a sheet, a leadframe, a semiconductor chip, etc. can be suitably determined according to adherend.

[0033] the various inorganic powder which consists of ceramics, such as metals, such as aluminum, copper, silver, gold, nickel, chromium, lead, tin, zinc, palladium, and solder, or an alloy, an alumina, a silica, a magnesia, and silicon nitride, other carbon, etc. in order to achieve conductive grant and thermally conductive improvement, accommodation of an elastic modulus, especially rate-ization of high elasticity, etc., when manufacturing an adhesion sheet -- the need -- responding -- one sort -- or two or more sorts may be blended.

[0034] Furthermore, these films are formed on a base material and it is good also as an adhesion sheet. In order to manufacture the adhesion sheet of such a configuration, on a base material, coating of the varnish may be carried out, a film is formed beforehand, and this may be laminated with a press etc. and may be manufactured.

[0035] A metallic foil, an insulating film, etc. are mentioned as a base material used here. As a metallic foil, each of aluminum, copper, silver, gold, nickel, an indium, chromium, lead, tin, zinc, palladium, etc. may be used, it is independent or these may be used as an alloy. Moreover, as an insulating film, if it is films which have thermal resistance and chemical resistance, such as polyimide, polyester, and polyethylene terephthalate, all can be used.

[0036] Moreover, the metallic foil and the insulating film could be used independently, respectively, and carried out the laminating of both more than two-layer, for example, two-layer base materials, such as a metallic foil / insulating film, may be used for them. As such a two-layer base material, copper / polyimide two-layer base material is mentioned, for example.

[0037] The sheet-like adhesives of this invention serve as a hardened material of low hygroscopicity while they heat-harden by heat-treatment and discover firm adhesive strength. In order to heat-treat, proper approaches, such as a heater, a supersonic wave, and ultraviolet rays, may be used. Therefore, the adhesion sheet of this invention is desirable to adhesion processing of various ingredients, and desirable to fixing processing of the electrical and electric equipment and electronic parts represented with the semiconductor chip which especially highly reliable fixing processing is required, therefore requires that it is low hygroscopicity, a leadframe, etc. The adhesion sheet of this invention is excellent in respect of that it is low hygroscopicity, that it is rich in flexibility and easy to deal with it, that an adhesive property is good to a semiconductor device, preservation stability being good, etc.

[0038] (Application) The poly carbodiimide resin manufactured by doing in this way can also be used as adhesives and the covering material for electronic parts using the thermal resistance.

[0039]

[Example] An example and the example of a comparison explain this invention still more concretely below. All reactions were performed under the nitrogen air current. In addition, the property of the obtained poly carbodiimide was measured as follows.

[0040] It measured using FT/IR -230 by IR JEOL.

It measured using heat-curing temperature and glass-transition-temperature (T<sub>g</sub>) DSC-200 (Product made from the SEIKO Electronic industry), and the exothermic peak of trimer-izing was made into heat-curing temperature.

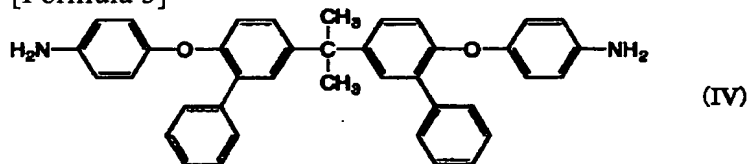
[0041] GMHHR-H+GMHHR-H+G2000HHR (TOSOH Make) was used for HLC8120 (TOSOH Make) and a column as number-average-molecular-weight (M<sub>n</sub>) equipment, and the tetrahydrofuran was measured as an expansion solvent.

It measured using the elastic modulus (E') DMS 210 (Product made from the SEIKO Electronic industry). 180-degree Peel reinforcement was measured using adhesive strength Shimazu autograph AGS-100D.

[0042]

[Example 1] Diamine [ of a bottom type (IV) ] (11.25g, 20.0mmol), triethylamine (4.05g, 40.0mmol), trimethylchlorosilane (4.35g, 40.0mmol), and toluene 58g was taught to the 4 opening flask which attached stirring equipment, the tap funnel, and the reflux condenser, it stirred at 80 degrees C for 3 hours, and silanizing diamine was obtained.

[Formula 5]



To the room temperature, phenyl chloro formate (6.26g, 40.0mmol) was put into the tap funnel after cooling, and it was under water bath, was dropped over about 10 minutes, and stirred at the room temperature overnight. After checking a carver mate's generation by IR, trimethylchlorosilane (0.87g, 8mmol) and triethylamine (4.87g, 48mmol) were taught, at 80 degrees C, it stirred for 3 hours and isocyanate-ization was performed. After checking generation of isocyanate by IR ( drawing 1 ), it cooled to the room temperature, a carbodiimide-ized catalyst (3-methyl-1-phenyl-2-phospholene-1-oxide) (0.19g, 1.00mmol) and end encapsulant (p-isopropyl phenyl isocyanate) (0.74g, 4.60mmol) were prepared, and the polymerization of the 80 degrees C was carried out for 3 hours.

[0043] Carbodiimide-ization was checked by the IR spectrum ( drawing 2 ), filtration removed the generated triethylamine hydrochloride, and the varnish was obtained. The number average molecular weight (M<sub>n</sub>) of this poly carbodiimide was 4170 (n= 7). The preservation stability of the above-mentioned varnish was ten

days or more, the varnish was cast on the glass plate, and when it dried for 60 minutes at 200 more degrees C for 30 minutes in 90 degrees C, the film which has \*\* and \*\*\*\* was obtained. Moreover, the powder which reprecipitated the varnish by isopropyl alcohol, collected the depositing solid-states and was obtained by drying was Tg=216 degree C and Tc=320 degree C.

[0044]

[Example 2] Coating of the varnish manufactured in the example 1 was carried out on copper foil with a thickness of 105 micrometers, subsequently it dried at 250 degrees C by 90 degrees C for 30 minutes for 30 minutes, and the adhesion sheet whose thickness of an adhesives layer is 30 micrometers was obtained. This was stuck on 42 alloy plate, and by 300 degrees C and the pressure of 50kg/cm<sup>2</sup>, it presses for 1 second and stuck. Adhesive strength was 1200 g/cm. When the solder heat test (260 degree-Cx 10 minutes) of this base material was performed, the good adhesive property was shown. Tg of an adhesives layer was 150 degrees C, the elastics modulus in 240 degrees C were 0.80Gpa(s), and water absorption was 0.1%.

[0045] [example 1 of comparison] 2, 4-tolylene diisocyanate / 2, and 5g (mixed rate 90:10) (28.7mmol) of 6-tolylene diisocyanate mixture -- tetrahydrofuran 20g -- it stirred at 60 degrees C in inside for 15 hours with 43mg (3-methyl-1-phenyl-2-phospholene-1-oxide) (0.22mmol) of carbodiimide-ized catalysts, and the poly carbodiimide solution was obtained. The number average molecular weight of this polymer was 6,700 (n= 52). The film which cast the varnish on the glass plate, and was obtained for 30 minutes at 90 degrees C when it subsequently dried for 30 minutes at 250 degrees C, desiccation and was a very weak black film. When the thermal property of this film was evaluated, they were Tc=300 degree C and Tg=227 degree C.

[0046]

[Effect of the Invention] Highly, the poly carbodiimide of this invention has good workability, and the solubility to an organic solvent can show the outstanding thermal resistance and the outstanding moisture resistance, and can use it as heat-resistant covering material in the soldering process at the time of electronic-parts manufacture etc.

---

[Translation done.]



\* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

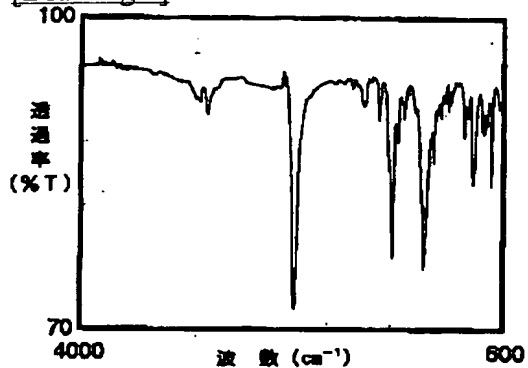
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

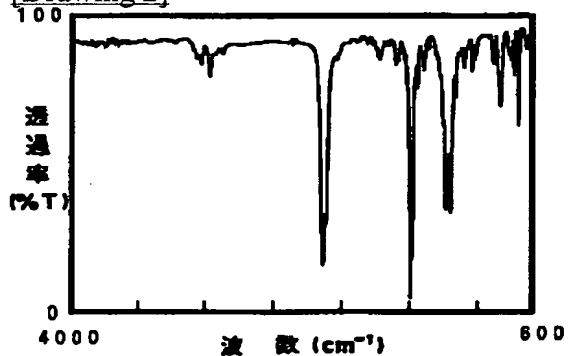
DRAWINGS

---

[Drawing 1]



[Drawing 2]



---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-2747

(P2001-2747A)

(43) 公開日 平成13年1月9日(2001.1.9)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	FI	テマコード*(参考)
C08G 18/02		C08G 18/02	Z 4F071
C08J 5/18	CFG	C08J 5/18	CFG 4J002
C08L 79/00		C08L 79/00	Z 4J034
// C08L 79:00			

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全7頁)

(21) 出願番号 特願平11-170518

(22) 出願日 平成11年6月17日(1999.6.17)

(71) 出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72) 発明者 疋田 貴巳

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内

(72) 発明者 坂本 亨枝

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内

(74) 代理人 100085202

弁理士 森岡 博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 芳香族ポリカルボジイミド及びそのシート

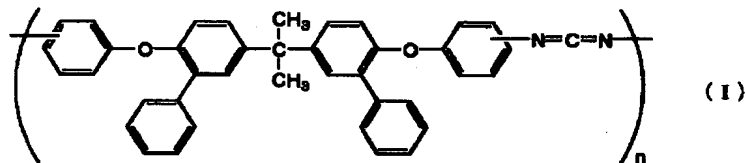
(57) 【要約】

【課題】 有機溶媒への溶解性が高く加工性が良好で、かつ優れた耐熱性、耐湿性を有するポリカルボジイミド

を得る。

【解決手段】 本発明は下式 (I) :

【化1】



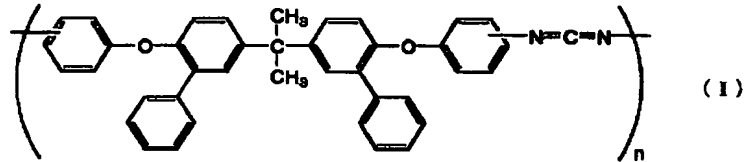
(式中、nは2~300の整数を意味する。) で表され

る構成単位を有する芳香族ポリカルボジイミドである。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下式(1)：



(式中、nは2～300の整数を意味する。)で表される構成単位を有する芳香族ポリカルボジイミド。

【請求項2】 請求項1の芳香族ポリカルボジイミドを有機溶媒に溶解してなるポリカルボジイミド溶液。

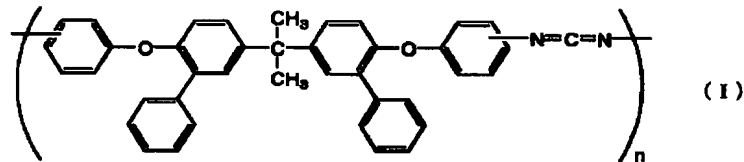
【請求項3】 請求項1の芳香族ポリカルボジイミドからなるポリカルボジイミドシート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の背景】本発明は新規な芳香族ポリカルボジイミドに関する。本発明の芳香族ポリカルボジイミドは、高耐熱性、低吸湿性、低誘電率など種々の優れた特性を有するシート(フィルム)や接着剤、成形物として用いることができる。

【0002】芳香族ポリカルボジイミドには、従来ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)やトリレンジイソシアネート(TDI)などをモノマーとし、これを重合したものが知られている。このようなポリカルボジイミド※



(式中、nは2～300の整数を意味する。)で表される構成単位を有する芳香族ポリカルボジイミドを提供するものである。

【0006】このポリマーは新規な高分子化合物であり、優れた溶解性と共に高い耐熱性を有し、また接着

※ドは、その優れた耐熱性により耐炎化フィルムや耐熱性接着剤として使用されている。

【0003】

【発明の目的及び概要】これらポリカルボジイミドフィルムは、400℃以上の高温に曝しても揮発性ガスや分解モノマーを生成しないという点では耐熱性を有するが、耐湿性が低かったり、200℃以上で熱処理すると自己保持性がなく、脆くなり実用に耐えない。また、有機溶媒に対する溶解性が乏しく加工性も低い。

【0004】本発明者らは、このような従来のポリカルボジイミドの欠点を解消すべく種々の検討を重ねた。その結果、下記の新規な骨格を有するポリカルボジイミドにより前記課題が解決し得るとの知見を得て本発明を完成するに至った。

【0005】即ち、本発明は下式(1)：

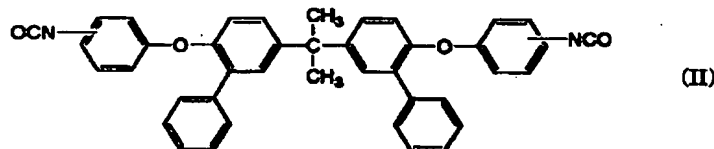
【化2】

★性、低温加工性及び耐湿性にも優れる。

【0007】

【発明の詳細な開示】本願発明のポリカルボジイミドは、下式(II)：

【化3】



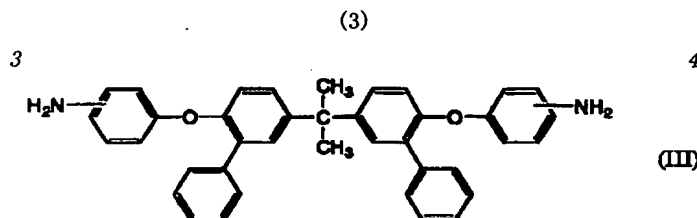
で表されるジイソシアネートをモノマーとし、これをリン系触媒の存在下、それ自体は公知の方法で重合することにより得られる。なお、本発明のポリカルボジイミドの原料となるモノマー式(II)は新規化合物である。

【0008】本発明のポリカルボジイミドは、特開平3

—90052号に開示の下式(III)で示されるジアミンを原料とし、これを公知の方法によりイソシアネート化し、ついで重合を行い製造できる。

【0009】

【化4】



【0010】(モノマーの製造) このようなジアミンから前記式(II)で表されるジイソシアネートを得る方法としては、対応するジアミンにホスゲン、ジフェニルカーボネート、又はカルボニルジイミダゾールを作用させる方法、あるいはジカルボン酸からクルチウス転位により製造する方法が挙げられる。さらに、他の方法として、ジアミン化合物にハロゲン化アルキルホルメートまたはハロゲン化アリアルホルメートなどのハロゲン化ホルメートを作用させてジカーバメートを合成し、これに活性化試薬としてクロロシランなどのハロゲン化ケイ素化合物を用いて熱分解によりジイソシアネート化する方法(特開平10-158394号、G. Greber. et. al., Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 17, No.12, 941(1968))やカテコールボランを用いてジイソシアネート化する方法(V. L. K. Valli. et. al., J. Org. Chem., Vol. 60, 257(1995))があり、

これらの方法は収率及び安全性の点からより好ましい。【0011】(カーバメートの製造) まず、カーバメートを製造するにあたっては、ジアミンに三級アミンの存在下で直接ハロゲン化ホルメートを反応させてもよいし、ジアミンをシリル化ジアミンとして活性化した後ハロゲン化ホルメートを反応させてもよい。以下では、シリル化ジアミンを活性中間体としてイソシアネートを得る方法についてさらに詳細に述べる。

【0012】(シリル化ジアミンの合成) かかるジアミン化合物のシリル化方法としては、塩基性化合物の存在下において、対応するジアミンに有機ハロゲン化ケイ素化合物を作用させる方法が用いられる(Oishi, et. al. Macromolecules, 21, 547 (1988)、Oishi, et. al. J. of Polym. Sci., Part A, 25, 2493 (1987)、Oishi, et. al. Macromol. Chem., Rapid Commun., 12, 465 (1991))。即ち、対応するジアミン化合物に有機ハロゲン化ケイ素化合物、具体的にはトリメチルクロロシラン、トリエチルクロロシラン、トリメトキシクロロシランなどのクロロシラン類などを作用させることにより合成されるが、扱いやすさや経済性の面から、トリメチルクロシランが最も好適である。また、ヘキサメチルジシラザンを用いる方法を採用することもできる。

【0013】これらの有機ハロゲン化ケイ素化合物は単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。有機ハロゲン化ケイ素化合物の使用量はジアミンのモル数の1.5~3.4倍がよく、1.8~3.0倍がより好ましい。使用量がこれより少ないと、反応が完全に進行しないため好ましくない。一方、前記範囲より多いと未反応の有機ハロゲン化ケイ素化合物を反応終了後に除去するのが困難であり好ましくない。

【0014】これら反応に用いられる溶媒はジアミンを溶解させるものであればよい。例えばテトロヒドロフラン(THF)、ジオキサン、ジエチルエーテルなどのエーテル系化合物;アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系化合物;酢酸エチルなどのエステル系化合物;トルエン、キシレン、ベンゼンなどの芳香族炭化水素系溶媒;クロロホルム、塩化メチレン、テトラクロロエチレンなどのハロゲン化炭化水素などが挙げられる。これらの溶媒は単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。

【0015】反応混合物中のジアミン濃度は1~50%、好ましくは5~40%、最適には10~30%である。上記濃度が低すぎると反応に時間を要し、実用的でない。濃度が高すぎると好ましくない副反応を招いたり、反応の制御が困難になる恐れがある。反応温度は0~150℃、好ましくは20~130℃である。反応温度がこれより低いと反応が進行しにくく実用的でない。また、これより高い反応温度は溶剤の選択が困難であり、縮合などの副反応を生ずる可能性がある。

【0016】反応により生成する塩化水素をトラップする塩基性化合物としては、用いた溶媒に溶解し反応を阻害しないものであればよく、有機塩基、無機塩基をいずれも用いることができる。溶媒に溶解しやすいという点から有機塩基が好ましい。反応を阻害しない点から特にトリエチルアミン、ピリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、コリジン、ピコリン、ルチジンなどの三級アミンが好ましい。塩基の使用量はジアミンの使用モル数の1.5~3.4倍がよく、1.8~3.0倍がより好ましい。

【0017】(シリル化ジアミンからジイソシアネートの合成)次にシリル化ジアミンにハロゲン化ホルメートを反応させ、カーバメート化合物とする。ハロゲン化ホルメートとしては、メチルクロロホルメート、エチルクロロホルメート、フェニルクロロホルメート、p-ニトロフェニルクロロホルメートなどが用いられるが、ポリカルボジイミドを得るための十分に活性化したウレタンを得るためには、フェニルクロロホルメートまたはp-ニトロフェニルクロロホルメートがより適している。これらのハロゲン化ホルメート類は単独で用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。あるいは2種以上のハロゲン化クロロホルメートを用いることにより、片方がイソシアネート化に対し不活性な非対称のウレタン化合物を予め生成させておき、これを末端封止剤の代替化合物として用いることもできる。

【0018】反応温度は-40℃~100℃、好ましく

(4)

5

は $-20^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ であるが、副反応を防ぐために、氷浴等で適宜冷却しながら反応を行ってもよい。ハロゲン化ホルメート類の使用量はジアミンのモル数の $1.5\sim 3.4$ 倍がよく、最適には $1.8\sim 3.0$ 倍がよい。使用量が少なすぎると、系中に未反応ジアミンまたはシリル化ジアミンが残存し、次いで生成するイソシアネートと尿素生成などの副反応を引き起こすため、好ましくない。多すぎると反応終了後に系中から取り除くことが困難である。シリル化ジアミンとハロゲン化ホルメートの反応が進行するに伴い、有機ハロゲン化ケイ素化合物が再生する。ここで再生した有機ハロゲン化ケイ素化合物は、次のイソシアネート化反応の活性化試薬として作用する。カーバメート化合物からイソシアネートを生成する際に反応を促進する塩基性化合物としては、トリエチルアミンなど比較的塩基性の高い3級アミンがより好ましい。イソシアネート化の反応温度は $0^{\circ}\text{C}\sim 160^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $20^{\circ}\text{C}\sim 140^{\circ}\text{C}$ である。 $0^{\circ}\text{C}$ 以下の低温では反応が進行しない場合があり、 $160^{\circ}\text{C}$ 以上の高温では反応生成物が分解するなどの副反応が生じたりする場合がある。塩基の使用量は用いるジアミンのモル数の $1.5\sim 3.4$ 倍がよく、最適には $1.8\sim 3.0$ 倍がよい。つぎにこのように合成したジイソシアネートを単離、精製するか、またはそのまま重合してポリカルボジイミドを得る。

【0019】(ジイソシアネートからのポリカルボジイミドの製造) 本発明のポリカルボジイミドを製造するには、前記式(II)で表されるジイソシアネートモノマーを単独で用いてもよく、本発明のポリカルボジイミドの特性を損なわない範囲で他の有機ジイソシアネート、例えば4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、1-メトキシフェニル-2,4-ジイソシアネート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、o-トリレンジイソシアネート、2,2-ビス[4-(4-イソシアネートフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[4-(4-イソシアネートフェノキシ)フェニル]プロパンなどと共重合してもよい。

【0020】共重合比は式(II)で表されるジイソシアネートモノマーに対し、 $1\sim 90\text{ mol}\%$ 、より好ましくは $1\sim 70\text{ mol}\%$ 、最も好ましくは $1\sim 50\text{ mol}\%$ である。共重合比が $90\text{ mol}\%$ を超えると、本発明のポリカルボジイミドの特性が失われる可能性がある。また、本発明のポリカルボジイミドに対して $1/100\sim 100/1$ の割合で他のポリカルボジイミドをワニス状態で混合して用いてもよい。

【0021】重合温度は $40\sim 150^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $50\sim 140^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。反応温度が $40^{\circ}\text{C}$ より低

6

いと反応時間が長くなりすぎ実用的でない。また $150^{\circ}\text{C}$ を越える反応温度は溶媒の選択が困難である。

【0022】ポリカルボジイミド合成におけるジイソシアネートモノマー濃度は $1\sim 70$ 重量% (以下、単に%という)、好ましくは $5\sim 60\%$ 、最も好ましくは $15\sim 50\%$ である。モノマー濃度が $1\%$ より低いとカルボジイミド化が進行しない場合がある。また $70\%$ を越えると反応の制御が困難になる。

【0023】ポリカルボジイミドの合成時及びポリカルボジイミド溶液に用いられる有機溶媒は、従来公知のものであってよい。具体的にはテトラクロロエチレン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル系溶媒、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0024】カルボジイミド化に用いる触媒としては公知のリン系触媒がいずれも好適に用いられ、例えば1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド、3-メチル-2-ホスホレン-1-オキシド、1-エチル-2-ホスホレン-1-オキシド、3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド、あるいはこれらの3-ホスホレン異性体などのホスホレンオキシドが挙げられる。

【0025】なお、前記のジアミンのカーバメート化、ジイソシアネート化及びカルボジイミド化にあたっては、それぞれの工程で単離、精製を行い、段階的に進めてもよく、1つの反応容器中でこれらの工程を続けて一連の反応として行ってもよい。

【0026】また重合反応の末期、中期、初期のいずれか、もしくは全般にわたり、モノイソシアネートを加えて末端封鎖処理をしてもよい。このようなモノイソシアネートとしては、フェニルイソシアネート、p-ニトロフェニルイソシアネート、p-及びm-トリルイソシアネート、p-ホルミルフェニルイソシアネート、p-イソプロピルフェニルイソシアネート、1-ナフチルイソシアネートなどを用いることができる。このようにして得られたポリカルボジイミド溶液は、溶液の保存安定性に優れている。

【0027】また、反応終了後にメタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどの低級アルコール、ヘキサン、ヘプタン、ペンタンなどの低級炭化水素等貧溶媒に反応液を投入し、ポリカルボジイミドを沈殿として析出させ、未反応のモノマーや触媒を取り除いてもよい。ポリカルボジイミドの溶液を調製するには、沈殿として析出したポリマーを所定の操作により洗浄、乾燥を行い、再度有機溶媒に溶解する。このような操作を行うことにより、ポリカルボジイミドの溶液安定性を向上さ

(5)

7

せることができる。

【0028】また、ポリマー溶液中に含まれる副生成物を、適当な吸着剤などに吸着させ、精製してもよい。吸着剤としては例えばアルミナゲル、シリカゲル、活性炭、ゼオライト、活性化マグネシウム、活性ポーキサイト、フラスアース、活性白土、分子ふるいカーボンなどを単独もしくは併用して用いることができる。

【0029】本発明のポリカルボジイミドの重合度 $n$ は2~300、好ましくは4~100である。 $n$ がこれより大きいと、常温での放置においても数分から数時間で容易にゲル化し実用上好ましくない。また、分子量がこれより小さいと皮膜の信頼性に欠け好ましくない。

【0030】(フィルム及び接着シートの製造)本発明のポリカルボジイミドフィルム(又はシート)は、ポリカルボジイミドワニスを公知の方法(キャストイング、スピンコーティング、ロールコーティングなど)を用いて適当な厚さに製膜することにより得られる。このフィルムは、通常、溶媒の除去に必要な温度で乾燥すればよく、硬化反応をあまり進行させずに乾燥させるよう、塗工温度は例えば20~350℃、好ましくは50~300℃である。乾燥温度が20℃より低いと、フィルム中に溶剤が残存し、フィルムの信頼性が乏しくなり好ましくない。また乾燥温度が350℃より高いと、フィルムの熱硬化が進みやすい。

【0031】本発明のポリカルボジイミド樹脂組成物には、その加工性、耐熱性を損なわない範囲で微細な無機充填剤を配合してよい。また表面平滑性を出すための平滑剤、レベリング剤、脱泡剤などの各種添加剤を必要に応じて添加してもよい。

【0032】本発明のポリマーをフィルム状に成形した成形物は、耐熱性接着シートとして用いることができる。フィルム、又は接着シートに成形することができるシート厚としては、一般には1~200 $\mu\text{m}$ であるが、これに限定されるものではなく目的に応じて適宜選択することができる。またシートの形状や大きさについても、リードフレームや半導体チップなど、被着体に応じて適宜に決定することができる。

【0033】接着シートを製造する場合、導電性の付与や熱伝導性の向上、弾性率の調節、特に高弾性率化などをはかるため、例えばアルミニウム、銅、銀、金、ニッケル、クロム、鉛、錫、亜鉛、パラジウム、半田などの金属、あるいは合金、アルミナ、シリカ、マグネシア、窒化ケイ素などのセラミック、その他カーボンなどからなる種々の無機粉末を必要に応じて1種または2種以上配合してもよい。

【0034】さらに、これらのフィルムを支持体上に形成して接着シートとしてもよい。このような構成の接着シートを製造するには、支持体上にワニスを塗工してもよく、あらかじめフィルムを形成し、これをプレスなどによりラミネートして製造してもよい。

8

【0035】ここで用いられる支持体としては金属箔、絶縁性フィルムなどが挙げられる。金属箔としてはアルミニウム、銅、銀、金、ニッケル、インジウム、クロム、鉛、錫、亜鉛、パラジウム等がいずれも用いられてよく、これらを単独で、あるいは合金として用いてもよい。また、絶縁性フィルムとしては、ポリイミド、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレートなど、耐熱性や耐薬品性を有するフィルムであればいずれも用いることができる。

10 【0036】また金属箔と絶縁性フィルムは、それぞれ単独で用いてもよく、また両者を2層以上積層した、例えば金属箔/絶縁性フィルムなどの2層基材を用いてもよい。このような2層基材としては、例えば銅/ポリイミド2層基材などが挙げられる。

【0037】本発明のシート状接着剤は、加熱処理により熱硬化して強固な接着力を発現すると共に、低吸湿性の硬化物となる。加熱処理を行うには、例えばヒーター、超音波、紫外線などの適宜の方法が用いられてよい。従って本発明の接着シートは、種々の材料の接着処理に好ましく、特に高信頼性の固着処理が要求され、そのため低吸湿性であることを要する半導体チップやリードフレームなどで代表される電気・電子部品の固着処理に好ましい。本発明の接着シートは低吸湿性であること、可撓性に富み取り扱いやすいこと、半導体素子に対して接着性がよいこと、保存安定性がよいことなどの点で優れている。

【0038】(用途)このようにして製造されたポリカルボジイミド樹脂は、その耐熱性を利用して電子部品の接着剤や被覆材料として用いることもできる。

【0039】

【実施例】つぎに本発明を実施例及び比較例によりさらに具体的に説明する。反応はすべて窒素気流下で行った。なお、得られたポリカルボジイミドの特性は次のようにして測定した。

【0040】IR

日本電子製FT/IR-230を用いて測定した。

熱硬化温度及びガラス転移温度( $T_g$ )

DSC-200((株)セイコー電子工業製)を用いて測定し、三量体化の発熱ピークを熱硬化温度とした。

40 【0041】数平均分子量( $M_n$ )

装置としてHLC8120((株)東ソー製)、カラムにGMHHR-H+GMHHR-H+G2000HR((株)東ソー製)を用い、テトラヒドロフランを展開溶媒として測定した。

弾性率( $E'$ )

DMS210((株)セイコー電子工業製)を用いて測定した。

接着力

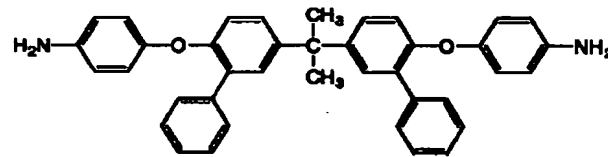
島津オートグラフAGS-100Dを用いて180°ピール強度を測定した。

50 【0042】

(6)

9

【実施例1】攪拌装置、滴下漏斗、還流冷却器を取り付けた四つ口フラスコに下式 (IV) のジアミン (11.25 g, 20.0mmol)、トリエチルアミン (4.05 g, 40.0mmol)、トリメチルクロロシラン (4.35 g, 40.0mmol)、\*



(IV)

10

\* トルエン58 gを仕込み、80℃で3時間攪拌してシリル化ジアミンを得た。

【化5】

室温まで冷却後、滴下漏斗にフェニルクロロホルメート (6.26 g, 40.0mmol) を入れ、水浴中でおよそ10分かけて滴下し、室温で一晩攪拌した。カーバメートの生成をIRで確認した後、トリメチルクロロシラン (0.87 g, 8mmol)、トリエチルアミン (4.87 g, 48mmol) を仕込み、80℃で、3時間攪拌して、イソシアネート化を行った。IRによりイソシアネートの生成を確認した (図1) 後、室温まで冷却してカルボジイミド化触媒 (3-メチルー1-フェニルー2-ホスホレン-1-オキシド) (0.19 g, 1.00mmol) と末端封止剤 (p-イソプロピルフェニルイソシアネート) (0.74 g, 4.60mmol) を仕込み、80℃、3時間重合した。

【0043】IRスペクトルによりカルボジイミド化を確認し (図2)、生成したトリエチルアミン塩酸塩を濾過により除去し、ワニスを得た。このポリカルボジイミドの数平均分子量 (Mn) は、4170 (n=7) であった。上記ワニスの保存安定性は、10日以上であり、ワニスをガラス板上にキャストし、90℃にて30分間、さらに200℃で60分間乾燥したところ、かとう性を有するフィルムが得られた。また、ワニスをイソプロピルアルコールで再沈殿し、析出した固体を集めて乾燥して得られた粉末はTg=216℃、Tc=320℃であった。

【0044】

【実施例2】実施例1で製造したワニスを厚さ105μmの銅箔上に塗工し、90℃で30分、次いで250℃で30分乾燥して接着剤層の厚みが30μmの接着シートを得た。これを42アロイ板に貼り付け、300℃、50kg/cm<sup>2</sup>の圧力で

1秒間プレスして貼り合わせた。接着力は1200g/cmであった。この基材の半田耐熱試験 (260℃×10分) を行ったところ、良好な接着性を示した。接着剤層のTgは150℃で、240℃における弾性率は0.80Gpa、吸水率は0.1%であった。

【0045】【比較例1】2,4-トリレンジイソシアネート/2,6-トリレンジイソシアネート混合物 (混合割合90:10) 5g (28.7mmol) をテトラヒドロフラン20g中でカルボジイミド化触媒 (3-メチルー1-フェニルー2-ホスホレン-1-オキシド) 43mg (0.22mmol) とともに60℃で15時間攪拌し、ポリカルボジイミド溶液を得た。このポリマーの数平均分子量は6,700 (n=52) であった。ワニスをガラス板上にキャストし、90℃にて30分間乾燥、次いで250℃で30分間乾燥したところ得られたフィルムは黒色の非常に脆いフィルムであった。このフィルムの熱的特性を評価したところ、Tc=300℃、Tg=227℃であった。

【0046】

【発明の効果】本発明のポリカルボジイミドは有機溶媒への溶解性が高く加工性が良好で、優れた耐熱性、耐湿性を示し、電子部品製造時のハンダ付け工程における耐熱性被覆材料などとして用いることができる。

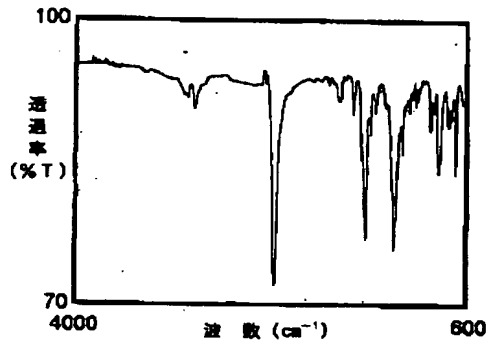
【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1で得られたジイソシアネートの赤外吸収スペクトルである。

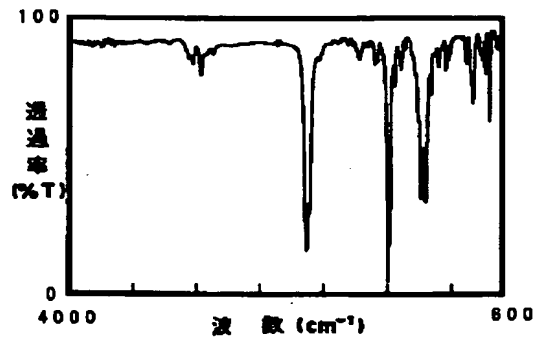
【図2】 実施例1で得られたポリカルボジイミドの赤外吸収スペクトルである。

(7)

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 望月 周  
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内

(72)発明者 三隅 貞仁  
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内

(72)発明者 薩摩 道夫  
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内

Fターム(参考) 4F071 AA60 BB02 BC01  
4J002 CM051 EA056 EB006 ED026  
EE026 EL066 EL106 GJ01  
GQ00 HA05  
4J034 AA05 HA01 HA07 HA11 HC12  
HC65 HC67 HC70 HC71